

酞侧基聚芳醚砜和聚芳醚酮共混物的高温流变行为^{*}

李滨耀 庄国庆 张 延 李 刚 狄英伟

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘 要

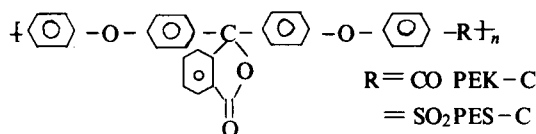
用锥板粘度计测试了酞侧基聚芳醚砜(PES-C)和酞侧基聚芳醚酮(PEK-C)及其共混物的熔体流变行为. 试样的流动活化能分别为145、133和112 KJ/mol. 共混物的熔体粘度显著低于PES-C和PEK-C粘度的对数加和值. 并证明试样的熔体流动性和加工稳定性都已达到注射成型工艺的要求.

关键词 聚芳醚砜、聚芳醚酮、共混物、流变性能

虽然聚合物流变学在理论和实验两方面的研究已非常深入, 但共混聚合物的流变研究仍处于发展阶段. 共混聚合物的流动行为非常复杂, 受平衡热力学、相分离动力学及形态等许多参数的影响, 所以理论方面的研究多以已知结构的简单体系为对象. 建立在自由体积理论和双相连续基础上的研究, 在某些共混物的体系粘度对组成分数的依赖关系等方面已取得很好结果^[1]. 聚合物的流变行为直接关系到材料的加工成型, 并对终产品的性能有重要影响. 因此对共混聚合物体系的流变研究不仅具有理论意义, 而且对这些材料的加工, 特别是对机械共混改性和注射成型有非常重要的意义. 在文献中对流变研究报道较多的共混体系是聚烯烃及其共混物, 对高性能工程塑料、特别是其共混体系, 由于测试方面的困难和技术保护等原因而很少报道.

高性能工程塑料是耐热高分子材料, 一方面具有高强度和高尺寸稳定性等较高的物理及化学性能, 另一方面具有高成本和苛刻的加工成型条件的特点. 该类材料的加工一般需在300—400℃进行, 除对加工设备的特殊要求外, 最难以控制的因素是在如此高温下, 加工周期稍长就会导致主要由热交联引起的流动粘度的急剧升高, 而一般的加工稳定剂又不适用于300℃以上的高温^[2]. 非晶耐热工程塑料的熔体粘度, 在加工温度通常在 10^3 — 10^4 Pa·s ($10s^{-1}$) 之间, 比结晶聚合物约高一个数量级, 因此其加工流变行为的研究对开发和扩大它们的应用尤显重要.

酞侧基聚芳醚砜(PES-C)和聚芳醚酮(PEK-C)是非晶耐热高分子材料, 具有如下分子结构:



^{*} 1992年2月6日收到

它们是近年来开发的新型聚合物，已在中国科学院长春应化所徐州工程塑料厂批量生产。注射级 PES-C 和 PEK-C 的玻璃转变温度 (T_g) 分别为 245℃ 和 215℃，加工温度高达 330—370℃。PES-C 和 PEK-C 共混物的 T_g 在两聚合物的 T_g 之间随组成改变，同时兼备了高强度、高耐热以及较好的韧性和加工性能等特点。本文报道了 PES-C、PEK-C 及其共混物的基本流变行为，希望对该类材料的加工和应用有所帮助，并对共混高性能工程塑料体系的流变研究有所促进。

实 验 部 分

试样制备

PES-C 和 PEK-C 树脂均由徐州工程塑料厂合成，其在三氯甲烷中的比浓粘度 η_{sp}/c (20℃) 分别为 0.45 和 0.47。将粉状树脂在 GH-100Q 高速搅拌器内按配方混合，并在鼓风烘箱内干燥后，用 SHJ-30 双螺杆挤出机在 320—350℃ (物料温度) 挤出造粒。PES-C/PEK-C 共混物的组成及 T_g 数据列于表 1。

Tab.1 Glass transition temperatures of PES-C/PEK-C blends

Composition (wt. % of PES-C)	0	30	50	70	80	100
T_g °C (by DSC)	215	217	226	237	240	245

性能测试

动态力学谱 (DMS) 用 Rheovibron DDV-II-EA 型动态粘弹谱仪在 3.5Hz 测量，升温速度 2℃/min。表观粘度的测试仪器是 RM120 锥板粘度计，使用 0.5° 和 2° 两种锥板，直径均为 2mm。升温实验的扫描速度约为 6℃/min，恒温实验的温度误差为 ± 0.3℃。粘度的测量在氮气保护下进行。

结 果 讨 论

温度依赖性

在相同温度下，PES-C 的熔体粘度大约是 PEK-C 的 4 倍，共混物 (PES-C 的含量为 80%) 的粘度居中。随温度升高，试样的熔体粘度都迅速降低，但 PEK-C 高于 370℃ 时，出现粘度上升的趋势，接近 400℃ 时反而高出 PES-C (图 1)。聚合物熔体粘度 (η) 与温度 (T) 的关系可用下式表示^[3]：

$$\eta = A \exp[-b(T - T_0)]$$

A 是在 T_0 温度下的粘度，常数 b 是温度对粘度影响程度的表征参量，一般在 0.01—0.02℃⁻¹ 之间。其意味着温度每提高 10℃，粘度大约下降 10—20%。从图 2 中的曲线，可得如下关系式

$$\eta_{\text{PES-C}} (\text{Pas}) = 6.5 \times 10^4 \cdot \exp[-0.047(T - 300)]$$

$$\eta_{\text{blend}}(\text{Pas})=3.2\times10^4\cdot\exp[-0.043(T-300)]$$

$$\eta_{\text{PEK-C}}(\text{Pas})=1.4\times10^4\cdot\exp[-0.037(T-300)]$$

三个试样的 b 值比一般聚合物高一倍以上，在 300—370℃ 范围内，每升高 10℃，熔体粘度降低 30—40%。利用图 2 数据，求得 PES-C、PEK-C 及其共混物的流动活化能分别为 145 KJ/mol、133 KJ/mol 和 112 KJ/mol，与聚醚砜 (PES) 的流动活化能 (150 KJ/mol) 相似。

PEK-C 的熔体粘度在高于 370℃ 时的增加，经溶解和 T_g 试验证明是热交联所致。

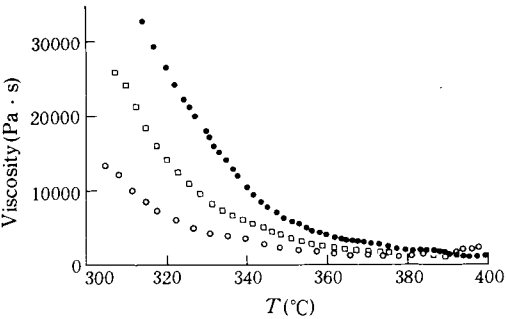


Fig.1 The dependence of the viscosities on temperature for PES-C, PEK-C and their blend. ● PES-C, □ BLEND, ○ PEK-C.

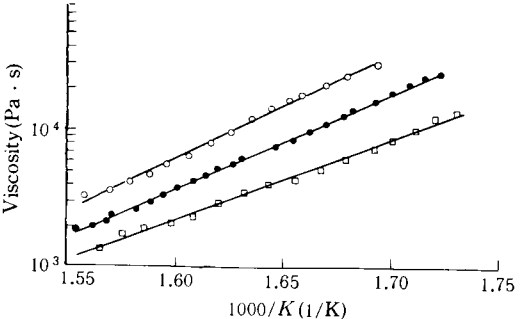


Fig.2 The Arrhenius plot of the viscosities of PES-C, PEK-C and their blends. ○ PES-C, ● BLEND, □ PEK-C

组成的影响

共混物的粘度与 PES-C 和 PEK-C 的粘度不成线性关系，而出现明显的负偏差 (图 3)。从而显著地改善了 PES-C 的加工流动性。共混聚合物的熔体粘度可以用下式描述：

$$\lg \eta = \sum_i X_i \lg \eta_i + \lg \eta^E$$

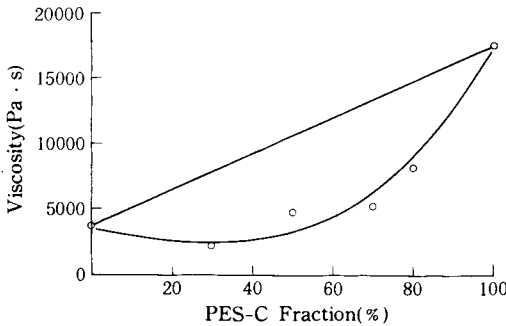


Fig.3 The dependence of the viscosities on the composition for PES-C/PEK-C blends

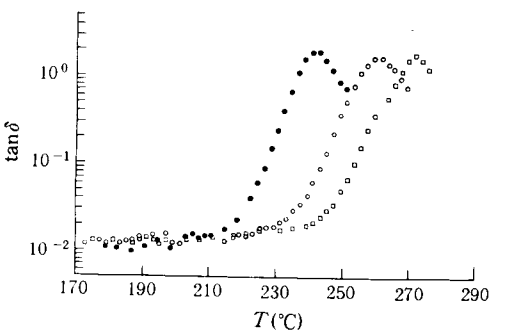


Fig.4 DMA spectra of PES-C, PEK-C and their blend. ● PEK-C, ○ BLEND, □ PES-C

X_i 是体积或重量组成分数, η^E 是混合体系的粘度增量, 是一个与混合焓 (ΔH_m) 和温度有关的因子. $\lg \eta^E \rightarrow 0$ 时, 上式即是广为应用的对数加和规则. 从平衡热力学的观点出发, $\Delta H_m = 0$ 时, $\eta^E \rightarrow 0$, $\Delta H_m < 0$ 出现正偏差, $\Delta H_m > 0$ 呈负偏差. 但对流变行为而言, 相分离的程度较难定义. 虽然多数相溶体系的粘度是正偏差, 也有一些不相溶体系也呈正偏差. 反之亦然^[1]. 一般认为相溶体系的分子排列较紧密、自由体积小, 而导致较高的粘度.

图4 中的 DMA 结果表明, PES-C/PEK-C 共混物是只有一个 T_g 的相溶体系, 但与用对数加和规则计算的结果比较, 熔体粘度却出现了 3 000—5 000 Pa·s 的负偏差. 与聚环氧乙烯 / 聚甲基丙烯酸甲酯共混物的流变行为一致^[4]. 这个效果也与用热致性液晶高分子降低其它聚合物熔体流动粘度的作用相似. 在实验过程中, 某些组成的共混物粘度曾出现过随切变时间的增加而逐渐降低的现象. 这些结果可能与共混物试样在粘度测量过程中出现取向或相结构的变化有关, 对此需进一步的研究证明.

切变速率效应

高分子量聚合物多是假塑性材料, 其熔体粘度可用下式表示:

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) / f(D)$$

η_0 (零剪切粘度) 是在切变速率很低, 材料处于牛顿区时的粘度, η_{∞} 是材料在高切变速率牛顿区的粘度, 非填充聚合物的 η_{∞} 一般趋于零. $f(D)$ 是切变速率 D 的函数, 在 $\tau D \geq 1$ 时, 符合指数定律:

$$f(D) = D^n$$

τ 是切应力, n 一般小于 1^[3]. D 不很高时, $f(D)$ 是形式较为复杂^[1].

三种试样的流动曲线绘于图 5, 它们表现出相同的变化趋势. 测定熔融指数 (MI) 时的切变速率约为 1 S^{-1} . 注射成型的切变速度范围在 $10^2 - 10^3 \text{ s}^{-1}$, 在此条件下, PES-C/PEK-C 共混材料的熔体流动粘度应在 $1000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ 以下.

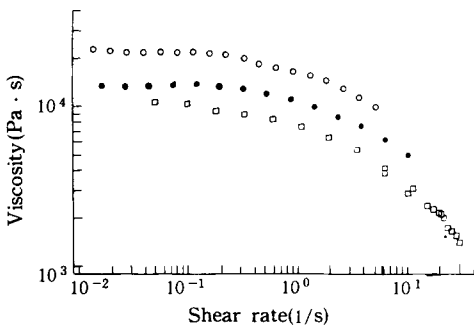


Fig.5 The dependence of the viscosities on shear rate

○ PES-C, ● BLEND, □ PEK-C

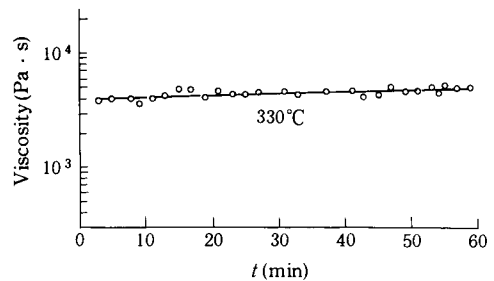


Fig.6 The plot of the viscosity vs. time for PEK-C

时间效应

假塑性材料的熔体粘度在恒定的切变速率下达到平衡后, 应保持不变. 如果在测量

过程中, 体系中发生降解, 交联或取向等变化, 粘度就会出现随时间降低或升高的现象. PEK-C 的粘度在 330°C 时 (其注射成型的最佳温度), 1 小时之内无明显改变 ($\sim 4000\text{Pa}\cdot\text{s}$, 见图 6), 说明 PEK-C 在流动性和稳定性两方面都能很好地满足注射成型的要求. PES-C 的粘度在 330°C 也是稳定的, 在对其较适宜的加工温度 360°C 时, 粘度在 20 分钟内基本不变 ($\sim 3000\text{Pa}\cdot\text{s}$), 而后出现缓慢提高. 380°C 时, 10 分钟以后粘度迅速提高 (图 7). 溶解试验证明, 试样中的凝胶含量也同时增加, 是热交联反应所致. 图 8 是 PES-C 含量为 80% 的共混物数据, 在 345°C 时粘度在 30 分钟内没有显著变化. 但在 360°C 时, 12 分钟后粘度即迅速变大, 20 分钟时约升高两倍,

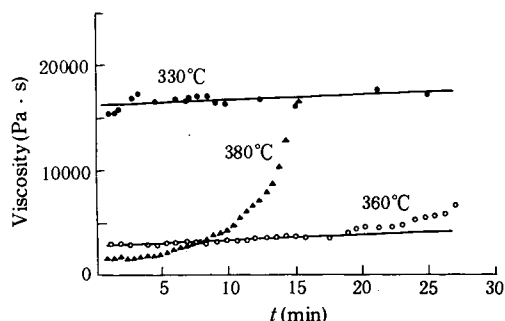


Fig.7 The plot of the viscosities vs. time at different temperatures for PES-C

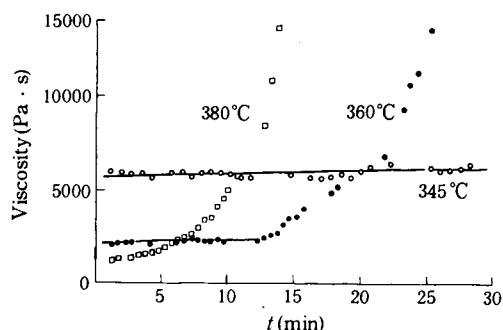


Fig.8 The plot of the viscosities vs. time at different temperatures for the blend with 80% of PES-C

与 345°C 下的粘度曲线相交. 从试样粘度的温度依赖性可知, PEK-C 比 PES-C 较易出现热交联反应 (图 1), 所以共混物在与 PES-C 相同的温度下, 粘度在较短的时间内即出现明显的增加. 因此在注射成型时, 高含量 PES-C 共混物在料筒的停留时间和注射温度是影响其加工流动性的关键因素.

参 考 文 献

- [1] Utracki, L. A., "Polymer Alloys and Blends", Hanser Publishers, Munich, 1989
- [2] 吕世光编, 塑料助剂手册, 轻工业出版社, 1988
- [3] Fenner, R. T. "Principles of Polymer processing", Macmillan press, London, 1979
- [4] Vicini, L., seves, S., *Makromol. Chem.*, 1987, 188, 607

THE RHEOLOGICAL BEHAVIORS OF PHENOPHTHALEIN POLYETHER-ETHER-SULFONE AND POLYETHER-ETHER-KETONE BLENDS AT ELEVATED TEMPERATURE

LI Binyao, ZHUANG Guoqing, ZHANG Yan
LI Gang, DI Yingwei

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Changchun, 130022)

ABSTRACT

Phenophthalein polyether-ether-sulfone (PES-C) and polyether-ether-ketone (PEK-C) were mixed mechanically and their melt viscosities were measured with a cone-plate viscometer. A significant negative derivation was shown in comparison to "log-additivity rule" for the viscosity of the blends. It is demonstrated that the melt flow and the stability are suitable for injection molding of these materials.

Key words Polyether-ether-sulfone, Polyether-ether-ketone, Blends, Rheological properties